



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 101 17 273 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 67/26**

(21) Aktenzeichen: 101 17 273.7  
(22) Anmeldetag: 6. 4. 2001  
(23) Offenlegungstag: 17. 10. 2002

**DE 101 17 273 A 1**

(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(74) Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

(72) Erfinder:  
Zirnstein, Michael, Dr., 69198 Schriesheim, DE;  
Grosch, Georg Heinrich, Dr., 67098 Bad Dürkheim,  
DE; Bohres, Edward, Dr., 67061 Ludwigshafen, DE;  
Oftring, Alfred, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE;  
Birnbach, Stefan, Dr., 67246 Dirmstein, DE;  
Bochnitschek, Werner, Dr., 67067 Ludwigshafen,  
DE; Borzyk, Oliver, Dr., 67346 Speyer, DE

(55) Entgegenhaltungen:  
US 55 45 601 A  
US 54 82 908 A  
US 54 70 813 A  
US 51 58 922 A  
US 44 77 589 A  
US 44 72 560 A  
US 38 29 505 A  
US 34 27 335 A  
US 34 27 334 A  
US 34 27 256 A  
WO 99 10 407 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern, umfassend die Umsetzung einer Carbonsäure mit einem Alkylenoxid, wobei für die Umsetzung eine Multimetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I  

$$M^3_z M^1_a [M^2(CN)_b(A)_c]_d \cdot f M^1_g X_n \cdot m M^3_p Y_q \cdot h(H_2O) \cdot e_L \cdot k_P$$
als Katalysator eingesetzt wird, sowie die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Hydroxyalkylcarbonsäureester als Lackrohstoffe.

**DE 101 17 273 A 1**

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern aus Carbonsäuren und Alkylenoxiden, wobei für die Umsetzung eine Multimetallcyanid-Verbindung als Katalysator eingesetzt wird, sowie die Verwendung der erfundungsgemäß hergestellten Hydroxyalkylcarbonsäureester als Lackrohstoffe.

[0002] Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern unter Verwendung von Katalysatoren sind an sich bekannt. Die Art der verwendeten Katalysatoren variiert dabei stark.

[0003] In der DE 12 48 660 wird beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung von Glykolmonoestern aus Carbonsäuren und Alkylenoxiden in Gegenwart von Thioethern beschrieben.

[0004] Die US 4,970,333 beschreibt die Herstellung von Estern über die Reaktion eines Epoxids mit einer Carbonsäure in Gegenwart eines stark basischen Ionenaustauscherharzes. Insbesondere werden Acrylharze verwendet.

[0005] Die US 4,910,329 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylestern der Acryl- und Methacrylsäure unter Verwendung heterogener amorphen Katalysatoren, wobei es sich bei den hier verwendeten Katalysatoren um Metallphosphate handelt.

[0006] Die DE 12 55 104 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von  $\beta$ -Hydroxyalkylmonoestern der Acryl- und Methacrylsäure unter Verwendung von Eisenacrylat- oder Eisenmethacrylatkatalysatoren.

[0007] Gemäß der US 3,059,024 können  $\beta$ -Hydroxyalkylmonoester der Acryl- und Methacrylsäure auch aus der Carbonsäure und Ethylen- oder Propylenoxid unter Verwendung von Tetraalkylammoniumsalzen als Katalysator hergestellt werden.

[0008] In der US 2,484,487 wird ein Verfahren zur Herstellung von Glykol-Monoestern beschrieben, das die Umsetzung von einem Alkylenoxid mit Acryl- oder Methacrylsäure in Gegenwart eines tertiären Amins als Katalysator umfaßt.

[0009] Bei den bekannten Verfahren treten eine Reihe von Nachteilen auf, wie beispielsweise unbefriedigende Umsätze, zu geringe Selektivität, Polymerisationen der Carbonsäure, wenn es sich um ungesättigte Carbonsäuren handelt, sowie Nebenreaktionen bei der Aufarbeitung der Produkte. Außerdem werden teilweise flüchtige Katalysatorkomponenten eingesetzt und die katalysatorhaltigen Destillationsrückstände sind nur schwer zu entsorgen.

[0010] Metallcyanid-Verbindungen sind aus dem Stand der Technik als Katalysatoren für Polyadditionen, insbesondere für Ring-öffnende Polymerisationen von Alkylenoxiden bekannt, wie beispielsweise in der EP-A 0 892 002, EP-1 0 862 977 und in der EP-A 0 755 716 beschrieben.

[0011] In der WO 99/10407 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyethern mit Hydroxyfunktionalität und ungesättigten Gruppen beschrieben. Die Synthese erfolgt durch Oxyalkylierung eines ungesättigten Monomers, das reaktiven Wasserstoff aufweist. Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart eines Doppelmetallcyanid-Katalysators, dessen Herstellung in der US 5,545,601 näher beschrieben wird. Im Rahmen des dort beschriebenen Verfahrens können auch ungesättigte Carbonsäuren als Monomer in die Reaktion mit einem Alkylenoxid eingesetzt werden.

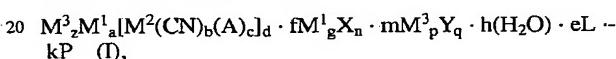
[0012] Die WO 99/10407 ist auf die Synthese von Mehrfachalkoxylierungsprodukten gerichtet. Unter Verwendung der dort in den Beispielen beschriebenen Katalysatoren werden Polyether und nicht die entsprechenden Monoalkoxylierungsprodukte der Startermoleküle erhalten. Eine weitere Alkoxylierung findet leichter statt als die Monoalkoxylier-

rung, so daß das Monoalkoxylierungsprodukt nicht selektiv erhalten werden kann.

[0013] Der vorliegenden Erfindung lag ausgehend vom Stand der Technik die Aufgabe zugrunde, geeignete Katalysatoren für die Umsetzung von Carbonsäuren mit Alkylenoxiden bereitzustellen, mit denen die gewünschten Hydroxyalkylcarbonsäureester, also die Monoalkoxylierungsprodukte, mit höherer Selektivität und unter Vermeidung unerwünschter Nebenprodukte hergestellt werden können.

[0014] Erfundungsgemäß wird diese Aufgabe durch ein Verfahren unter Verwendung einer Multimetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator gelöst.

[0015] Demgemäß betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern umfassend die Umsetzung mindestens einer Carbonsäure mit mindestens einem Alkylenoxid, wobei für die Umsetzung eine Multimetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator eingesetzt wird:



in der

- 25 –  $M^1$  mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Si^{2+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ist,
- 30 –  $M^2$  mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{4+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$  ist,
- 35 –  $M^1$  und  $M^2$  gleich oder verschieden sind und mindestens  $M^1$  oder  $M^2$   $Fe^{2+}$  oder  $Fe^{3+}$  ist,
- 40 –  $M^3$  mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , Ammonium-Ionen der allgemeinen Formel  $R^1R^2R^3R^4N^+$  ist, wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen sind,
- 45 – A, X und Y unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,
- 50 – L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyester, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitren, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphananen, Phosphonaten und Phospaten,
- 55 – k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- 60 – P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g, n, p, q und z so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei c oder z oder c und z 0 sein können,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f, k, h und m unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind.

[0016] Als organische Zusatzstoffe P sind zu nennen: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitester, Polyalkylenglykolglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acry-

laminid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylehylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäurcancyanidcopolymer, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und Glycoside.

[0017] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren gelingt es, Hydroxyalkylcarbonsäureester ausgängend von Carbonsäuren und Alkylenoxiden mittels einer Abstimmung der Temperatur und des Drucks auf ein entsprechendes Katalysatorsystem in hoher Reinheit und mit großer Selektivität herzustellen, ohne daß weitere Alkoxylierung der Produkte auftritt.

[0018] In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern, wobei eine oder mehrere der folgenden Eigenschaften erfüllt sind:

- (A)  $M^1$  ist ausgewählt aus der Gruppe  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ;
- (B)  $M^2$  ist ausgewählt aus der Gruppe  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ;
- (C)  $M^3$  ist ausgewählt aus der Gruppe  $Na^+$ ,  $K^+$ , Ammonium-Ion der allgemeinen Formel  $R^1R^2R^3R^4N^+$ ;
- (D)  $M^1$  oder  $M^2$  ist  $Fe^{2+}$  oder  $Fe^{3+}$ .

[0019] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind sowohl  $M^1$  als auch  $M^2$   $Fe^{2+}$  oder  $Fe^{3+}$ , insbesondere zusammen mit den unter (A) bis (C) genannten weiteren bevorzugten Metallionen.

[0020] Als im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Katalysator besonders geeignet haben sich beispielsweise die folgenden Multimetallcyanid-Verbindungen erwiesen: Eisenblau Pigmente, Eisencyanblau, Vossen-Blau®, Preussisch Blau, Berliner Blau, Turnbullsblau, Milior Blau, Pariser Blau.

[0021] Durch die erfindungsgemäße Verwendung der Multimetallcyanid-Verbindungen bei denen mindestens  $M^1$  oder  $M^2$   $Fe^{2+}$  oder  $Fe^{3+}$  ist, können die gewünschten Monoalkoxylierungsprodukte mit hoher Selektivität hergestellt werden. Verwendet man unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen Multimetallcyanid-Katalysatoren, die kein  $Fe^{2+}$  oder  $Fe^{3+}$  enthalten, tritt Mehrfachalkoxylierung auf.

[0022] Die Multimetallcyanid-Verbindungen werden in der Regel durch Reaktion mindestens eines Metallsalzes mit mindestens einer Cyanometall-Verbindung erzeugt. Als Cyanometall-Verbindung können beispielsweise Salze oder Säuren verwendet werden. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren stören Verunreinigungen durch, Alkal- oder Erdalkali-Metallsalze nicht, so daß eine aufwendige und kostspielige Reinigung der Katalysatoren entfällt.

[0023] In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern, wobei die als Katalysator eingesetzte Multimetallcyanid-Verbindung kristallin oder teilweise amorph ist.

[0024] Es ist dabei im Rahmen der Erfindung möglich, daß zunächst eine Katalysator-Vorläuferverbindung hergestellt wird, die dann beispielsweise durch Oxidation, Reduktion, Umkristallisation oder andere Reaktionen in die eigentlich katalytisch aktive Verbindung überführt wird. So-  
mit ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispiel-  
weise auch denkbar, daß die Vorläuferverbindung in die Re-

aktion eingesetzt wird und die eigentlich katalytisch aktive Verbindung erst im Reaktionsmedium in Gegenwart der umzusetzenden Komponenten erzeugt wird.

[0025] Ferner besteht die Möglichkeit, durch Zusatz geeigneter Stoffe, wie beispielsweise oberflächenaktiver Substanzen, die Morphologie der Multimetallcyanid-Teilchen so zu steuern, daß eine erhöhte Aktivität für die zu katalysierende Reaktion erzielt wird.

[0026] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden 10 Katalysator-Mengen von 0,001 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% oder 0,2 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der eingesetzten Carbonsäure, verwendet.

[0027] Insbesondere betrifft die Erfindung daher ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern, wobei der Katalysator in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Carbonsäure, eingesetzt wird.

[0028] Prinzipiell können für das erfindungsgemäße Verfahren alle substituierten und unsubstituierten verzweigten oder unverzweigten Carbonsäuren eingesetzt werden, sofern die funktionellen Gruppen der Carbonsäure nicht die katalysierte Reaktion beeinträchtigen.

[0029] Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden 25 Erfindung substituierte oder unsubstituierte, gesättigte oder ungesättigte Monocarbonsäuren mit 3 bis 22 C-Atomen, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte Dicarbonsäuren mit 4 bis 36 C-Atomen und substituierte oder unsubstituierte aromatische Mono- und Dicarbonsäuren eingesetzt.

[0030] In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern, wobei die Carbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus substituierten oder unsubstituierten, gesättigten oder ungesättigten Monocarbonsäuren mit 3 bis 22 C-Atomen, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte Dicarbonsäuren mit 2 bis 36 C-Atomen, substituierte oder unsubstituierte, ungesättigte Dicarbonsäuren mit 4 bis 36 C-Atomen und substituierten aromatischen Mono- und Dicarbonsäuren.

[0031] Insbesondere sind als erfindungsgemäß bevorzugte Carbonsäuren zu nennen: ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Monocarbonsäuren mit 3 bis 5 C-Atomen und ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Dicarbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure oder Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure; gesättigte substituierte oder unsubstituierte Monocarbonsäuren mit 1 bis 5 C-Atomen und gesättigte substituierte oder unsubstituierte Dicarbonsäuren mit 2 bis 5 C-Atomen, beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Pivalinsäure, Oxalsäure, Malonsäure oder Bernsteinsäure; gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Monocarbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen, die auch cycloaliphatische Strukturelemente aufweisen können, beispielsweise Hexansäure, Heptansäure, Cyclohexancarbonsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure (C10), Myristinsäure (C14), Palmitinsäure (C16), Stearin-  
säure (C18), Ölsäure, Behensäure (C22); gesättigte oder ungesättigte substituierte oder unsubstituierte Dicarbonsäuren mit 6 bis 36 C-Atomen, die insbesondere cycloaliphatische Strukturelemente aufweisen, beispielsweise Adipinsäure, Pimelinsäure (C7), Azelainsäure (C9), Sebacinsäure (C10), Dimerfettsäuren mit 36 C-Atomen; substituierte oder unsubstituierte aromatische Mono- und Dicarbonsäuren, beispielsweise Benzoesäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Naphthalincarbonsäuren.

[0032] Besonders bevorzugt ist die Verwendung von

Acrylsäure und Methacrylsäure. Daher betrifft die Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylalkycarbonsäureestern, wobei die Carbonsäure Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.

[0033] Für das erfundungsgemäße Verfahren können prinzipiell alle Alkylenoxide eingesetzt werden, die dem Fachmann bekannt sind. Insbesondere werden substituierte oder unsubstituierte Alkylenoxide mit 2 bis 24 C-Atomen, insbesondere Alkylenoxide mit Halogen-, Hydroxy-, nicht cyclische Ether- oder Ammoniumsubstituenten. Insbesondere sind zu nennen: aliphatische 1,2-Alkylenoxide mit 2 bis 4 C-Atomen, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Bu-tylenoxid, 2,3-Butylenoxid oder Isobutylenoxid, aliphatisch 1,2-Alkylenoxide mit 5 bis 24 C-Atomen, cycloaliphatisch Alkylenoxide, beispielsweise Cyclopentenoxid, Cyclohexenoxid oder Cyclododecatrin-(1,5,9)-monoxid, araliphatische Alkylenoxide, beispielsweise Styroloxid.

[0034] Bevorzugte substituierte Alkylenoxide sind beispielsweise Epichlorhydrin, Epibromhydrin, 2,3-Epoxy-1-propanol, 1-Allyloxy-2,3-epoxypropan, 2,3-Epoxyphenylether, 2,3-Epoxypropyl-isopropylether, 2,3-Epoxypropyl-octylether oder 2,3-Epoxypropyltrimethyl-ammoniumchlorid.

[0035] Besonders bevorzugt werden für das erfundungsgemäße Verfahren 1,2-Alkylenoxide mit 2 bis 4 C-Atomen eingesetzt, insbesondere Ethylenoxid oder Propylenoxid.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung daher ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylalkycarbonsäureestern aus einer Carbonsäure und einem Alkylenoxid, wobei das Alkylenoxid ein 1,2-Alkylenoxid mit 2 bis 4 C-Atomen ist.

[0037] Insbesondere bevorzugt wird als Alkylenoxid Ethylenoxid oder Propylenoxid eingesetzt.

[0038] Erfundungsgemäß werden die Carbonsäure und das Alkylenoxid in einem Molverhältnis von 1 zu 0,4 bis 1 zu 10 eingesetzt. Besonders vorteilhaft ist ein Molverhältnis von 1 zu 1 bis 1 zu 1,5, insbesondere von 1 zu 1,03 bis 1 zu 1,2.

[0039] Die Umsetzung der Carbonsäure mit dem Alkylenoxid kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung bei 20 bis 200°C durchgeführt werden. Bevorzugt ist ein Temperaturbereich von 40 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Die Umsetzung kann sowohl bei Atmosphärendruck oder bei Unterdruck, als auch bei erhöhtem Druck, beispielsweise bei einem Druck von 0,8 bis 50 bar, insbesondere bei einem Druck von 1 bis 10 bar durchgeführt werden.

[0040] Daher betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylalkycarbonsäureestern, wobei die Temperatur bei der Umsetzung der Carbonsäure mit dem Alkylenoxid 50 bis 100°C beträgt.

[0041] In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylalkycarbonsäureestern, wobei bei der Umsetzung der Carbonsäure mit dem Alkylenoxid ein Druck von 1 bis 10 bar herrscht.

[0042] Die Umsetzung kann bei dem erfundungsgemäßen Verfahren im Sinne eines Batch-Verfahrens oder kontinuierlich durchgeführt werden. Sie kann in einem Rührreaktor, Rohrreaktor, Schlaufenreaktor, in einem Festbettreaktor oder in einem Flicßbettreaktor durchgeführt werden.

[0043] Bei der Umsetzung der Carbonsäure mit einem Alkylenoxid können dem Fachmann bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe zugesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Umsetzung der Carbonsäure mit dem Alkylenoxid in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinhibitoren durchgeführt. Als Polymerisationsinhibitoren können beispielsweise Hydrochinon, Hydrochinonmono-methylether, 2,5-Di-L-butylhydrochinon, 2,6-Di-t-butyl-p cresol, Nitrosoverbindungen wie Isoacrylnitrit, Nitrosodi-

phenylamin oder N-Nitrosocyclohexylhydroxylamin, Methylenblau, Phenothiazin, Gerbsäure oder Diphenylamin eingesetzt werden. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, daß zwei oder mehr dieser Polymerisationsinhibitoren eingesetzt werden. Die Polymerisationsinhibitoren werden in Mengen von 10 bis 10000 ppm, insbesondere von 100 bis 1000 ppm, jeweils bezogen auf die eingesetzte Carbonsäure, eingesetzt.

[0044] Ferner können im Rahmen der vorliegenden Erfindung zusätzlich geringe, sicherheitstechnisch unbedenkliche Anteile molekularer Sauerstoff oder Stickstoffmonoxid verwendet werden.

[0045] Es ist für das erfundungsgemäße Verfahren nicht notwendig, Lösungsmittel für die Umsetzung der Carbonsäure mit dem Alkylenoxid zu verwenden. Es ist aber ebenso möglich, das erfundungsgemäße Verfahren in Gegenwart von Wasser oder organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Ethern, Acetalen,

20 Ketonen, Estern oder cyclischen Carbonaten durchzuführen.

[0046] Der Hydroxylalkycarbonsäureester kann im Rahmen des erfundungsgemäßen Verfahrens beispielsweise durch Destillation aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Der Katalysator kann dann in Form des Destillationsrückstands oder nach Abtrennen aus dem Destillationsrückstand wieder eingesetzt werden. Es ist jedoch ebenso möglich, den Katalysator bereits vor der Destillation abzutrennen. Die Abtrennung kann beispielsweise durch Filtration erfolgen, insbesondere Tiefenfiltration, Querstromfiltration, 30 Membranfiltration oder Ultrafiltration.

[0047] Die erfundungsgemäß hergestellten Hydroxylalkycarbonsäureester können beispielsweise als Lackrohstoffe oder als Monomere für radikalische Homo- oder Copolymerisationen eingesetzt werden. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der erfundungsgemäß hergestellten Hydroxylalkycarbonsäureester als Lackrohstoff.

[0048] Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

40

### Beispiele

#### Herstellungsbeispiel 1

##### Katalysatorsynthese

45

[0049] Zu 950 g einer 20%igen wäßrigen Lösung von Kaliumhexacyanoferat(II)-Trihydrat wurden unter Röhren 540 g einer 30%-igen wäßrigen Lösung von Eisen(III)chlorid-Hexahydrat zugetropft. Es wurde für 30 Minuten nachgerührt und anschließend über eine Filternutsche abgesaugt. Der Filterrückstand wurde zweimal mit Wasser und einmal mit Methanol gewaschen, indem eine entsprechende Aufschämmung jeweils 30 Minuten gerührt und dann abgesaugt wurde. Nach dem letzten Absaugen wurde bei 50°C im Vakuum getrocknet. Es wurden 178 g eines schwarzen Pulvers erhalten.

60

##### Beispiel 1

#### Synthese von 2-Hydroxyethylacrylat

[0050] In einer mit Trockeneiskühler ausgestatteten Rührapparatur wurden unter einer mit 2 Vol.-% Sauerstoff angereicherten Stickstoffatmosphäre von 15,2 g Katalysator aus Beispiel 1 in 504,4 g Acrylsäure, stabilisiert mit 200 ppm Hydrochinonmonomethylether und 500 ppm Phenothiazin, bei 50 bis 70°C über einen Zeitraum von 1,5 Stunden mit 339 g gasförmigem Ethylenoxid versetzt. Es wurde 3,5

Stunden nachgerührt. Die gaschromatographische Analyse des Rohprodukts ergab, daß ein Gemisch aus 91,3% 2-Hydroxyethylacrylat, 6,0% Diethylenglykolmonoacrylat und 0,5% Triethylenglykolmonoacrylat neben 0,5% Acrylsäure vorlag.

## Vergleichsbeispiel 1

## Katalysatorsynthese

[0051] In einem Rührkessel mit einem Volumen von 8001, ausgestattet mit einer Schrägbatlatturbine, Tauchrohr für die Dosierung, pH-Elektrode, Leitfähigkeitszelle und Streulicht-Sonde, wurden 370 kg wässrige Hexacyanocobaltsäure (Cobalt-Gehalt: 9 g/l Cobalt) vorgelegt und unter Röhren auf 50°C erwärmt. Anschließend wurden unter Röhren (Rührleistung 1 W/l) 209,5 kg wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zinkgehalt: 2,7 Gew.-%), welche ebenfalls auf 50°C temperiert war, innerhalb von 50 min zugegeben. Anschließend wurden 8 kg Pluronic PE 6200 (BASF AG) und 10,7 kg Wasser unter Röhren zugegeben. Dann wurden 67,5 kg wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zinkgehalt: 2,7 Gew.-%) unter Röhren (Rührleistung 1 W/l) bei 50°C innerhalb von 20 min zudosiert. Die Suspension wurde bei 50°C solange nachgerührt, bis der pH-Wert von 3,7 auf 2,7 gefallen war und konstant blieb. Die so erhaltene Fälluspension wurde anschließend mittels einer Filterpresse abfiltriert und in der Filterpresse mit 400 l Wasser gewaschen.

## Oxethylierung von Acrylsäure

[0052] In analoger Prozedur zu Beispiel 1 wurde anstelle eines erfundsgemäßen Katalysators der nicht erfundsgemäße nach der im Vergleichsbeispiel beschriebenen Vorschrift hergestellte Katalysator eingesetzt.

[0053] Die Dosierung von nur 198 g Ethylenoxid erforderte 3 Stunden bevor die Ethylenoxid-Aufnahme stagnierte. Die gaschromatographische Analyse ergab neben 45,2% Restacrylsäure 43,5% 2-Hydroxyethylacrylat, sowie – trotz des geringen Umsatzes – bereits 3,7% Diethylenglykolmonoacrylat und 0,3% Triethylenglykolmonoacrylat.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern umfassend die Umsetzung mindestens einer Carbonsäure mit mindestens einem Alkylenoxid, wobei für die Umsetzung eine Multimetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator eingesetzt wird:

$$M_3^a M_1^b [M^2(CN)_b(A)_c]_d \cdot f M_1^e X_n \cdot m M_3^p Y_q \cdot h(H_2O) \cdots eL \cdot kP \quad (I)$$

in der

- $M^1$  mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mo^{4+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $W^{4+}$ ,  $W^{6+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Pt^{2+}$ ,  $V^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ist,

- $M^2$  mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Ir^{3+}$  ist,

- $M^1$  und  $M^2$  gleich oder verschieden sind und mindestens  $M^1$  oder  $M^2$   $Fe^{2+}$  oder  $Fe^{3+}$  ist,

- $M^3$  mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , Ammonium-Ionen der allgemeinen Formel  $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$  ist, wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,

$R^3$  und  $R^4$  H oder ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen sind,

- A, X und Y unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,

- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polycatern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitriten, Sulfiden, Phosphiden, Phosphenen, Phosphoraten und Phosphaten,

- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und

- P ein organischer Zusatzstoff ist,

- a, b, c, d, g, n, p, q und z so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei c oder z oder c und z 0 sein können,

- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,

- f, k, h und m unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind.

2. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern nach Anspruch 1, wobei eine oder mehrere der folgenden Eigenschaften erfüllt sind:

- (A)  $M^1$  ist ausgewählt aus der Gruppe  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ;

- (B)  $M^2$  ist ausgewählt aus der Gruppe  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ;

- (C)  $M^3$  ist ausgewählt aus der Gruppe  $Na^+$ ,  $K^+$ , Ammonium-Ion der allgemeinen Formel  $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$ ;

- (D)  $M^1$  oder  $M^2$  ist  $Fe^{2+}$  oder  $Fe^{3+}$ .

3. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei sowohl  $M^1$  als auch  $M^2$   $Fe^{2+}$  oder  $Fe^{3+}$  ist.

4. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Multimetallcyanid-Verbindung kristallin ist.

5. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei der Katalysator in Mengen von 0,01 bis 30 Gew.-% bezogen auf die Menge der Carbonsäure eingesetzt wird.

6. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Carbonsäure Acrylsäure oder Methacrylsäure ist.

7. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei das Alkylenoxid Ethylenoxid oder Propylenoxid ist.

8. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyalkylcarbonsäureestern nach einem der vorherigen Ansprüche, wobei die Temperatur bei der Umsetzung 50 bis 100°C beträgt oder bei der Umsetzung der Carbonsäure mit dem Alkylenoxid ein Druck von 1 bis 10 bar herrscht oder beides.

9. Verwendung eines Hydroxyalkylcarbonsäureesters, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, als Lackrohstoff.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (b)